

ВОДОПОДГОТОВКА И ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

ВОДНО-ХИМИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК С ВВЭР-СКД: ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ (ОБЗОР)

© 2024 г. Н. Л. Харитонова^а, *, В. Ф. Тяпков^а, **

^аНациональный исследовательский ядерный университет МИФИ, Каширское шоссе, д. 31, Москва, 115409 Россия

*e-mail: NLKharitonova@mephi.ru

**e-mail: vladimirtyapkov@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.02.2024 г.

После доработки 06.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Рассмотрены потенциальные проблемы, которые требуется решить в части разработки и обоснования водно-химического режима (ВХР) для обеспечения коррозионной стойкости конструкционных материалов активной зоны и контура циркуляции теплоносителя энергетического реактора ядерной энергетической установки (ЯЭУ) ВВЭР-СКД, охлаждаемого водой сверхкритических параметров. В реакторах с водным теплоносителем, имеющим сверхкритические температуру и давление, целостность физических барьеров (оболочек твэлов и границ контура теплоносителя реактора) во многом зависит от возможности поддерживать необходимые водно-химические условия, которые будут гарантировать коррозионную стойкость конструкционных материалов оборудования и трубопроводов в течение всего срока эксплуатации энергоблока. Особенно сложной задачей является подавление коррозионных и коррозионно-эрозионных процессов, а также минимизация образования отложений на поверхности оборудования, работающего в области околоскритических и сверхкритических параметров. Сформулированы ограничения, которые предлагается учитывать при переносе опыта нормирования ВХР на энергоблоках сверхкритического давления (СКД) в тепловой и ядерной энергетике на ЯЭУ ВВЭР-СКД. Выполнен анализ, позволяющий оценить влияние химического состава водного теплоносителя сверхкритических параметров на коррозионное состояние кандидатных конструкционных материалов для оболочек тепловыделяющих элементов с целью улучшить понимание основных процессов, происходящих в водных растворах, для развития (выработки) технологии ведения ВХР применительно к обеспечению целостности физических барьеров безопасности ЯЭУ ВВЭР-СКД.

Ключевые слова: реакторные установки сверхкритических параметров, безопасность, водный теплоноситель, ВВЭР-СКД, водно-химический режим, концентрация, физико-химические свойства водного теплоносителя, коррозионно-эрозионные процессы, образование отложений, радиолит

DOI: 10.56304/S0040363624700140

Разработка принципиальных проектно-технологических решений для водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР) с легководным теплоносителем сверхкритических параметров по температуре и давлению является одним из перспективных направлений в развитии их технологии. Проект по разработке технологий корпусных энергетических реакторов с легководным теплоносителем сверхкритических параметров входит в перечень приоритетных задач по модернизации существующих технологий [1–3]. Исследования в этой области носят в настоящий момент поисковый характер и рассматриваются в рамках Международного форума “Поколение IV” (GIF – Generation IV International Forum) в качестве одной из перспективных концепций ядерных энергетических систем, в которых участвует Россия [4–6].

Для дальнейшей проработки в качестве базового варианта инновационного энергетического реактора ЯЭУ ВВЭР-СКД принят корпусной реактор с двухконтурной схемой охлаждения [3, 5]. На сегодняшний день для проекта ЯЭУ ВВЭР-СКД находятся в стадии проработки решения по основным технологиям, оборудованию и кандидатным конструкционным материалам для оборудования I контура и активной зоны [1–3, 5]. В число главных направлений дальнейших научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по развитию технологии проекта ЯЭУ ВВЭР-СКД наряду с созданием новых конструкционных материалов входит разработка водно-химических режимов [2].

Выбор водно-химических режимов ЯЭУ ВВЭР-СКД требует специального обоснования

вследствие существенного изменения физических и химических свойств воды при околокритических и сверхкритических параметрах состояния (параметры критической точки: температура 647.096 К, давление 22.064 МПа). Эта область характеризуется резким приращением энтальпии теплоносителя вблизи температуры, отвечающей максимальному значению теплоемкости, где свойства воды резко изменяются, а эффекты ее сжимаемости, как растворителя, оказывают сильное влияние на сольватацию. Опыт ведения ВХР энергоблоков СКД в тепловой энергетике является хорошей отправной точкой для разработки и обоснования ВХР реакторов СКД, однако необходимо учитывать его специфику в условиях одновременного воздействия сверхкритических температур и давлений, а также нейтронного и ионизирующих излучений соответствующего спектра. С одной стороны, воздействие радиации может приводить к повреждению структуры облученного конструкционного материала, влияя на его свойства. С другой стороны, облучение теплоносителя сопровождается радиолизом, продукты которого могут влиять на процессы на границе “материал – теплоноситель”. Таким образом, результаты исследования необлученных систем могут дать лишь частичную картину явлений деградации конструкционных материалов.

Экспериментальные данные о влиянии качества водного теплоносителя сверхкритических параметров на коррозионное поведение конструкционных материалов в условиях нейтронного и ионизирующих излучений в присутствии продуктов радиолиза воды весьма ограничены [6–12]. Кроме того, следует принимать во внимание конструктивные особенности и различия требований к конструкционным материалам для тепловых и ядерных энергоблоков. Поэтому концепции ведения ВХР, которые хорошо зарекомендовали себя для энергоблоков СКД в тепловой энергетике, могут оказаться ограниченно пригодными для обеспечения водно-химического режима ЯЭУ ВВЭР-СКД.

Опыт организации водно-химического режима на ядерных энергоблоках при сверхкритических температурах, накопленный при эксплуатации канальных кипящих реакторов Белоярской АЭС с использованием ядерного перегрева пара до температуры 510–550°C [одноконтурных и двухконтурных установок с последующей подачей пара в турбину энергоблока (АМБ-100 и АМБ-200)], обобщен в работах [13–16]. Анализ процессов, происходящих в водных растворах при сверхкритических параметрах, обеспечивающих целостность физических барьеров, который мог бы дать возможность оценить влияние химического состава водного теплоносителя на коррозионное состояние конструкционных материалов реактора, в этих работах не проводился.

При обосновании выбора концепции водно-химического режима I контура ЯЭУ ВВЭР-СКД, безусловно, должен быть учтен успешный опыт “классических” энергоблоков с ЯЭУ ВВЭР, позволивший обеспечить:

подавление образования окислительных продуктов радиолиза теплоносителя I контура при работе энергоблока на мощности;

коррозионную стойкость конструкционных материалов оболочек твэлов и границ контура теплоносителя реактора в течение всего срока эксплуатации энергоблока;

минимальное количество отложений на поверхностях твэлов, оборудования и трубопроводов;

снижение до разумно достижимого уровня радиационного воздействия на персонал, вызванного активированными продуктами коррозии, образующимися отложениями на поверхностях оборудования и трубопроводов, и реагентами для поддержания водно-химического режима.

Воздействие радиационного излучения и радиолиза воды имеет место и в реакторной установке ВВЭР. Однако необходимо оценить это явление, а также его влияние на массоперенос продуктов коррозии и радионуклидов в другом спектре нейтронов. Оптимальный водно-химический режим ЯЭУ ВВЭР-СКД будет сочетать в себе положительные практические результаты, достигнутые как в тепловой, так и в атомной энергетике.

ОГРАНИЧЕНИЯ ПРИ ПЕРЕНОСЕ ОПЫТА ОРГАНИЗАЦИИ ВХР ЭНЕРГОБЛОКОВ СКД ТЭС НА ВХР I КОНТУРА ЯЭУ ВВЭР-СКД

Начиная с 70-х годов прошлого века в эксплуатации находятся энергоблоки ТЭС, на которых свежий пар имеет температуру 600–620°C и давление 27–28 МПа [17–19]. Стандарты ведения водно-химического режима на энергоблоках ТЭС с прямоточными котлами сверхкритического давления разработаны с учетом отраслевой практики, в первую очередь, для минимизации поступления продуктов коррозии за счет эрозивно-коррозионного износа трубопроводов конденсатно-питательного тракта и снижения затрат на обслуживание основного оборудования [17–19]. Согласно отраслевому стандарту [18], на энергоблоках с прямоточными котлами сверхкритического давления могут применяться нейтрально-кислородный (НКВР) и кислородно-аммиачный (КАВР) водно-химические режимы. Некоторые регламентируемые показатели качества питательной воды энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами СКД согласно [18] приведены в табл. 1.

Международный опыт ведения ВХР на энергоблоках ТЭС с прямоточными котлами сверхкрити-

Таблица 1. Показатели качества питательной воды энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами СКД согласно [18]

Показатель	Допустимое значение	
	НКВР	КАВР
pH_{25}	7.0 ± 0.5	8.0 ± 0.5
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	–	Не более 0.1
Содержание, мкг/дм ³ :		
растворенного кислорода O ₂	50–150	50–150
аммиака NH ₃	–	Не более 500
гидразина N ₂ H ₄	–	–
кремнекислоты SiO ₂	Не более 10	Не более 10

Таблица 2. Показатели качества питательной воды энергоблоков ТЭС с прямоточными котлами СКД согласно [19]

Показатель	Допустимое значение	
	АВТ(О)	ОТ
Удельная электрическая проводимость Н-катионированной пробы, мкСм/см	Менее 0.20	Менее 0.15
pH_{25}	9.2–9.8	8.0–9.8
Содержание растворенного кислорода, мкг/кг	5–10	30–150

ческих параметров с дозированием аммиака или летучих аминов, основанный на результатах теоретических исследований и анализе режимов эксплуатации, обобщен в Техническом руководстве Международной ассоциации по свойствам воды и водяного пара (МАСВП) (IAWWS TGD3-10) [19]. Положения [19] носят рекомендательный характер, поскольку не учитывают специфику использованных конструкционных материалов и технологическую схему конкретного энергоблока. Согласно [19] для ТЭС с прямоточными котлами сверхкритического давления, в тракте которых используются стальные сплавы и отсутствуют медные сплавы, допускается применение окислительного режима с дозированием летучих аминов (аммиака) АВТ (О) или кислородного режима ОТ (табл. 2). Специфические факторы, которые необходимо учитывать при переносе опыта ведения ВХР на энергоблоках СКД ТЭС на энергоблоки ЯЭУ ВВЭР-СКД, приведены далее.

Критерии и пределы безопасной эксплуатации. Для энергоблоков СКД ТЭС обоснование концепции ведения ВХР определяется выполнением соответствующих критериев, установленных для котла и турбины [17–20]. Регламентируется достижение предельной температуры или предельной загрязненности внутренней поверхности труб котла в участках с максимальными тепловыми нагрузками [21].

Общие требования к техническим и организационным мерам в части ВХР атомных электростанций направлены на достижение безопасности при их эксплуатации. Они специфичны для АЭС, как источника радиационного воздействия на персонал, население и окружающую среду. Обеспечение безопасной эксплуатации энергоблоков ЯЭУ ВВЭР-СКД должно базироваться, в первую очередь, на осуществлении мероприятий по сохранению и поддержанию целостности физических барьеров (оболочек твэлов и границ контура теплоносителя реактора) [22, 23].

К проектным критериям безопасной эксплуатации твэлов “классических” реакторных установок ВВЭР в части коррозионного воздействия относятся [24, 25]:

коррозионное растрескивание под напряжением в присутствии агрессивных продуктов деления (зарождение трещины по механизму коррозионного растрескивания);

предельное окисление наружной поверхности оболочки (предельная толщина оксидной пленки на наружной поверхности оболочки твэла 60 мкм);

предельное гидрирование оболочки (предельное содержание водорода в оболочке твэла, при превышении которого происходит недопустимое охрупчивание металла оболочки, – 400 мкг/кг).

Для “классических” энергоблоков ВВЭР численные значения критериев безопасной эксплу-

атации твэлов должны быть установлены (обоснованы) в зависимости от конструкционного материала, конструкции твэлов, норм ВХР теплоносителя, технологии изготовления тепловыделяющих сборок (ТВС) [24, 25]. Дефекты типа газовой неплотности должны составлять не более 1.0% числа твэлов в активной зоне, прямой контакт ядерного топлива с теплоносителем – не более 0.1% [24].

Для ЯЭУ ВВЭР-СКД эти критерии не установлены, но, например, в [10, 11] с учетом требований к прочности оболочек твэлов предложено, что при толщине оболочки 0.5–0.6 мм допустимая глубина проникновения в нее (включая общую коррозию и коррозионное растрескивание под напряжением) не должна превышать 25–30 мкм после трех-четырех топливных кампаний. Значение этого показателя получено с учетом обеспечения требований длительной прочности в интервале напряжений 70–100 МПа, ползучести и охрупчивания сталей в водном теплоносителе сверхкритических параметров и минимальной толщины стенки [7–11].

Конструктивные особенности. В прямоточных котлах СКД ТЭС вода циркулирует внутри теплообменных труб, а продукты горения – снаружи. В активной зоне ЯЭУ ВВЭР-СКД теплоноситель сверхкритических параметров обтекает наружную поверхность оболочек твэлов. Размеры теплообменных труб (наружный диаметр, толщина стенки), используемых в прямоточных котлах СКД ТЭС, значительно превышают характерные размеры оболочек твэла в ЯЭУ ВВЭР-СКД. Например, согласно [5, 14, 26] предполагается, что размер оболочки твэла составит 10.70×0.55 мм (9.1×0.7 мм [27]), в то время как наружный диаметр труб пароперегревательного участка прямоточного котла СКД равен 50 мм при толщине стенки 10 мм [20]. Таким образом, толщина оболочки твэла практически в 15–20 раз меньше толщины стенки труб прямоточного котла ТЭС. Это необходимо принимать во внимание при обосновании ресурсных характеристик с учетом показателей коррозионной стойкости.

Различие подходов к выбору конструкционных материалов. Опыт развития тепловой энергетики при переходе к более высоким (ультрасверхкритическим) параметрам (повышение температуры от 560 до 700°C, давления – от 23.5 до 30.0 МПа) указывает на одну общую тенденцию выбора конструкционных материалов для оборудования, работающего в области водяного пара сверхкритических параметров: *использование в качестве основных конструкционных материалов сплавов никеля и хрома*. Содержание никеля в конструкционных материалах для энергоблоков ультрасверхкритических параметров повышается до 50–58%, хрома – до 25%. Содержание железа в но-

вых сплавах снижается до 1–2%. Увеличивается содержание таких легирующих компонентов, как кобальт (до 20%), ванадий (до 14%) и молибден (9%) [28, 29].

Прямое применение указанного подхода к выбору конструкционных материалов ЯЭУ ВВЭР-СКД требует дополнительного обоснования вследствие специфических требований, предъявляемых к этим материалам (низкое сечение захвата нейтронов, малая наведенная радиоактивность, слабое распухание и охрупчивание под действием нейтронных потоков высокой интенсивности и ионизирующего излучения) [30]. Для высоконикелевых сплавов оговаривается, что увеличение содержания Ni в сталях для снижения скорости коррозии заметно ухудшает нейтронный баланс реактора [30]. Кроме того, предусмотрено ограничение максимально допустимых концентраций определенных легирующих элементов (например, кобальта) в конструкционных материалах активной зоны реакторной установки. Содержание этих элементов может быть ограничено, поскольку они могут активироваться в активной зоне с образованием долгоживущих радионуклидов. Примером таких ограничений может быть содержание кобальта ^{60}Co [$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$], являющегося источником радионуклида с жестким гамма-излучением. Согласно [31] для оборудования и трубопроводов I контура ВВЭР содержание кобальта в основных и наплавочных материалах деталей и сборочных единиц, контактирующих с теплоносителем, не должно превышать 0.05%, что более чем на три порядка ниже его содержания в кандидатных конструкционных сплавах для тепловой энергетики [28, 29].

Применение циркониевых сплавов обычно не рассматривается для реакторной установки СКД, поскольку начиная с 1970-х годов известно, что сплавы циркония характеризуются очень высокими скоростями коррозии в воде сверхкритических параметров [32, 33]. При экспериментальных исследованиях сплавов циркалой-2 и циркалой-4 была установлена чрезвычайно высокая скорость их окисления при температурах выше 450°C, что делало их неприемлемыми для использования при температурах активной зоны энергоблоков СКД. Вместе с тем, дальнейшие исследования сплавов циркония (Zr–Nb, Zr–Fe–Cr и Zr–Cu–Mo) как в автоклавных, так и в проточных условиях при давлении 25.2 МПа показали, что существуют оптимизированные составы сплавов, скорость окисления которых ниже, чем у сталей ферритно-мартенситного класса, но все же примерно в 3 раза выше, чем у аустенитных сталей [8–10, 32, 33].

В качестве кандидатных конструкционных материалов элементов ТВС или оболочек твэлов для водоохлаждаемых энергетических реакторов с использованием воды сверхкритических парамет-

Таблица 3. Коррозионная и радиационная стойкость кандидатных материалов активной зоны ЯЭУ ВВЭР-СКД при высоких температурах [8, 10, 34–36]

Конструкционный материал	Коррозионная стойкость		Радиационная стойкость		Коррозионно-механическая прочность
	общая коррозия	коррозионное растрескивание под напряжением	радиационное распухание	охрупчивание	
Ферритно-мартенситная сталь	Средняя	Высокая	Высокая	Высокая	Низкая
Аустенитная сталь (Cr < 18.5–20%)	Высокая	Средняя	Низкая	«	Средняя
Аустенитная сталь (Cr > 18.5–20%)	«	«	Высокая	–	Высокая
Хромоникелевые сплавы	«	«	Низкая	Средняя	«

ров в настоящее время за рубежом рассматриваются аустенитные стали (типов 316, 1.4550, 1.4970), ферритно-мартенситные стали (FV448, EM10, 1.4914), а также высоконикелевые сплавы (PE-16, Inconel-625, Inconel-718) [8–10, 30, 34–36]. Оценочные данные по коррозионной и радиационной стойкости этих конструкционных материалов в водных растворах при сверхкритических параметрах по данным зарубежных исследований [8, 10, 34–36] представлены в табл. 3.

Для отечественных проектов ВВЭР-СКД на первом этапе разработок в качестве материала оболочек твэлов и чехлов ТВС рассматриваются стали аустенитного класса ЧС-68 или ЭП-172. Вместе с тем, вопрос об использовании сталей аустенитного класса остается открытым вследствие недостаточности данных о их коррозии в пароводяной среде в условиях облучения при температурах 600–670°C и длительности кампании 4–5 лет [5, 14, 26, 27].

КЛЮЧЕВЫЕ ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОРРОЗИЮ

Физико-химические и теплофизические процессы в теплоносителе, определяющие коррозионную стойкость материалов, в том числе целостность физических барьеров, при механических и радиационных нагрузках тесно взаимосвязаны, что необходимо учитывать при выборе и обосновании концепции ВХР (рис. 1). Водно-химический режим выбирается таким образом, чтобы исключить превышение установленных пределов при нормальной эксплуатации и ее нарушениях, включая аварии с учетом [22–25]:

теплового, механического и радиационного воздействия на компоненты активной зоны;

физико-химического взаимодействия материалов активной зоны;

предельных значений теплотехнических параметров для допустимых конструктивных отклонений;

вибрации и термоциклирования, усталости и старения материалов;

влияния примесей в теплоносителе и продуктов деления на коррозию оболочек твэлов;

воздействия радиационных и других факторов, ухудшающих характеристики материалов активной зоны и целостность оболочек твэлов.

При наличии данных, подтверждающих отсутствие склонности материала к локальным коррозионным повреждениям, коррозионное влияние воды сверхкритических параметров на материал в эксплуатационных условиях обычно учитывается прибавкой к общей коррозии за срок службы оборудования и трубопроводов, т.е. прибавкой к расчетной толщине элемента конструкции, значение которой устанавливается проектной (конструкторской) организацией [8, 10, 34–36].

Ранжированный ряд факторов, оцененных по степени их влияния на коррозионную стойкость материалов ЯЭУ ВВЭР-СКД в интервале температур 350–600°C (в порядке убывания степени влияния), предложен в [34–36] (рис. 2). Влияние радиационной нагрузки на интенсивность общей коррозии при конкретном ВХР предлагается учитывать с помощью оценки изменения параметров ВХР (смещения реакций радиолиза H₂O и реакций диссоциации примесей и корректирующих реагентов под действием радиационного излучения) и микроструктуры сталей [34–37].

Важнейшими факторами, определяющими коррозионную стойкость материалов, являются температура, химические показатели (рН, окислительно-восстановительный потенциал, концентрации растворенного кислорода и водорода и пр.), давление (плотность), расход теплоносителя. От этих факторов зависит морфология за-

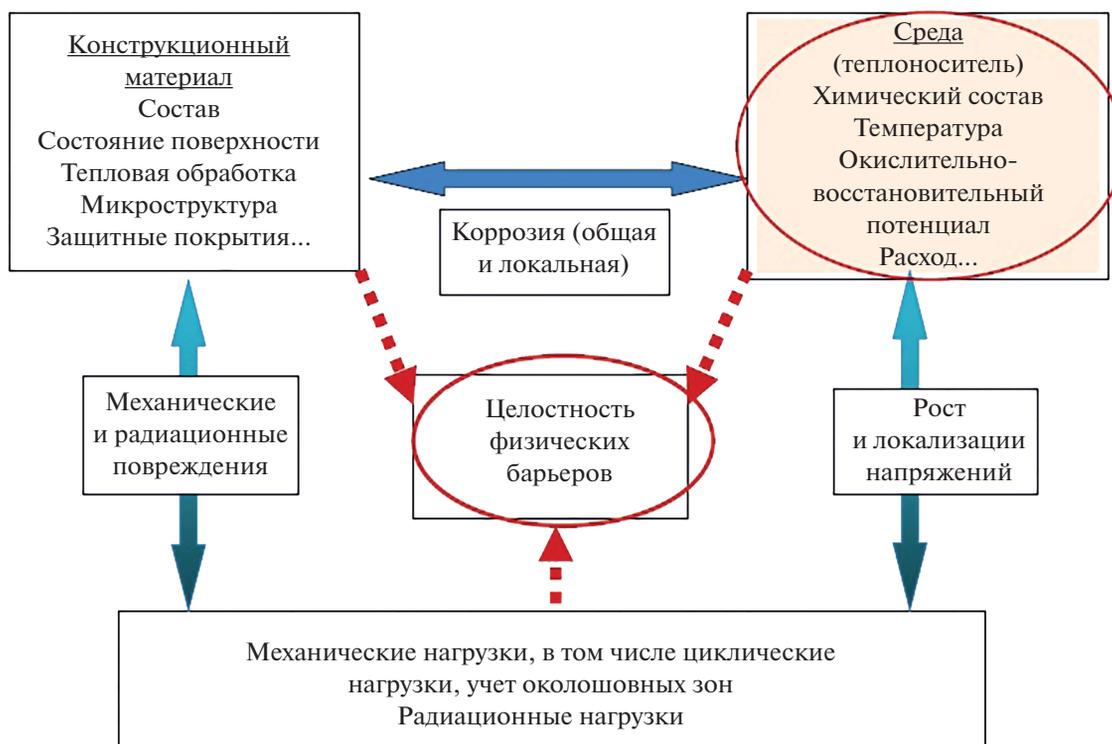


Рис. 1. Факторы, влияющие на коррозионную стойкость конструкционных материалов

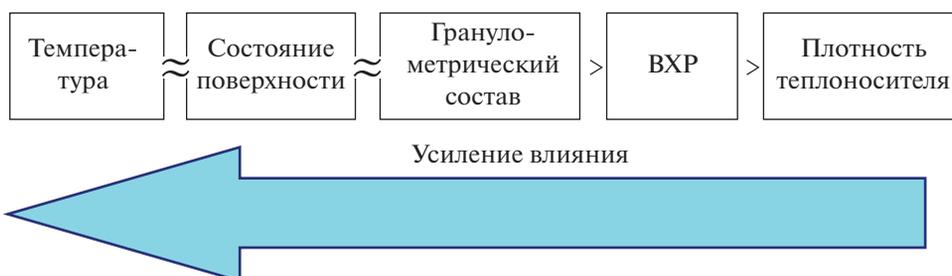


Рис. 2. Ранжированный ряд факторов, определяющих коррозионную стойкость конструкционных материалов в теплоносителе сверхкритических параметров

щитного оксидного слоя на поверхности материала [8, 11, 34–37].

Влияние температуры на механизм общей коррозии

С повышением температуры значения большинства показателей, характеризующих интенсивность протекания общей коррозии (скорость утонения стенки, потеря массы или привес, рост толщины оксидного слоя), возрастают.

Относительную скорость общей коррозии LR металла, находящегося в контакте с водой сверхкритических параметров, предлагается оценивать по формуле [35, 37–40]:

$$LR = k_{eo} \exp\left(-\frac{E_{eo}}{RT}\right) C_{\text{H}^+}^m C_{\text{O}_2}^n + k_{co} \exp\left(-\frac{E_{co}}{RT}\right) C_{\text{O}_2}^p, \quad (1)$$

где k_{eo} , k_{co} – константы гетерогенных реакций окисления по электрохимическому и химическому механизмам; E_{eo} , E_{co} – энергии активации реакций электрохимического и химического окисления; T – абсолютная температура; R – универсальная постоянная; $C_{\text{O}_2}^p$, $C_{\text{O}_2}^n$ – концентрация кислорода; $C_{\text{H}^+}^m$ – концентрация ионов водорода; m , n , p – стехиометрические коэффициенты реакций.

На рис. 3 приведена зависимость относительной скорости коррозии аустенитной стали от тем-

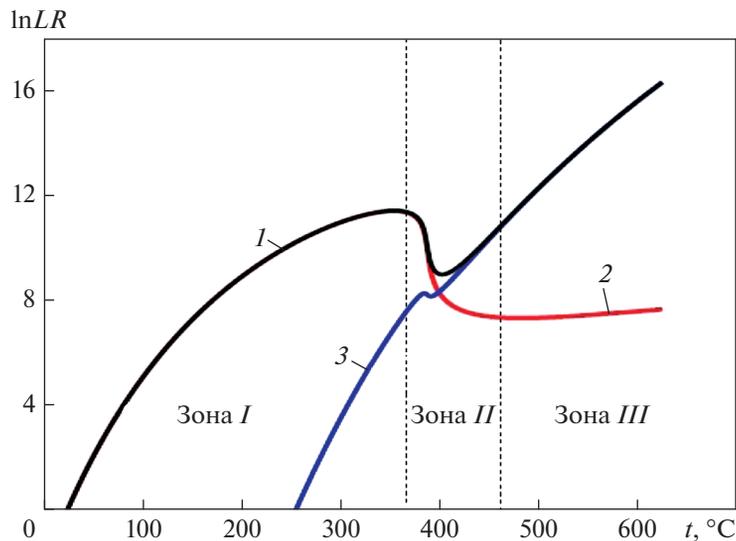


Рис. 3. Расчетная зависимость относительной скорости общей коррозии аустенитной стали $LR_{\text{сум}}$ (1) с учетом механизмов электрохимического $LR_{\text{ео}}$ (2) и химического $LR_{\text{ео}}$ окисления (3) от температуры t [35]

пературы оболочки твэла при давлении 25 МПа, $E_{\text{ео}} = 50$ кДж/моль, $E_{\text{со}} = 200$ кДж/моль, $m = 0.5$, $n = 0.5$, $p = 1$.

Коррозионную стойкость материалов, используемых в активной зоне реакторной установки сверхкритических параметров, предлагается разделять на следующие зоны [14, 15, 34–36]: *I* – докритическая (электрохимическая коррозия) ($t < t_{\text{кр}}$), *II* – околокритическая (переходная зона) ($t_{\text{кр}} < t < 450\text{--}500^\circ\text{C}$), *III* – сверхкритическая (химический механизм окисления) ($450\text{--}500^\circ\text{C} < t < t_{\text{max}}$) (здесь t – температура оболочки твэла, t_{max} – максимально допустимая температура) (см. рис. 3).

Общая коррозия при докритических значениях температуры (зона *I*) преимущественно протекает по электрохимическому механизму, при котором имеют место два взаимосвязанных процесса: анодный, т.е. окисление металла с переходом его ионов в раствор и накоплением эквивалентного числа электронов в металле, и катодный – ассимиляция избыточных электронов, накопленных в результате анодного процесса на поверхности твердой фазы (восстановление деполаризатора). Эти процессы могут протекать на значительном расстоянии один от другого до тех пор, пока существует как электронный, так и электролитический контакт между анодным и катодным участками. Напротив, при газофазном окислении (зона *III*) одна реакция происходит на границе раздела оксидная пленка/водный раствор, а другая – на границе металл/оксидная пленка и расстояние между местами протекания этих реакций невелико.

С ростом температуры (зона *II*) скорость общей коррозии монотонно увеличивается, в то время как при резком снижении плотности воды вблизи критической точки происходит умень-

шение скорости, что определяет наличие локального максимума вблизи критической точки. По разным оценкам [35, 38–40], плотность воды, соответствующая локальному максимуму, составляет $60\text{--}125$ кг/м³.

При $t > t_{\text{кр}}$ температура оказывает наибольшее влияние на процессы окисления и механизм общей коррозии конструкционного материала. При низкой ионной проводимости воды предпочтительным является механизм газофазного окисления. При температурах, превышающих $t_{\text{кр}}$, механизм химического окисления становится доминирующим (процессы электрохимической коррозии уступают место химическим, в значительной мере контролируемым диффузионными явлениями, протекающими уже не в жидкой, а в твердой фазе) (зона *III*).

Результаты экспериментов подтверждают наличие локального максимума скорости общей коррозии сталей 304SS, 304 и 326 SS в зоне температур вблизи критической точки [37–40]. Аустенитные нержавеющие стали характеризуются очень низкой скоростью окисления при воздействии воды сверхкритических параметров, сравнимой с таковой для сплавов на основе никеля [7–10, 35, 36, 39, 40].

Роль оксидного слоя

Образование (наличие) защитных термодинамически равновесных оксидных пленок на поверхности металлов в различных условиях, особенно при высоких температурах и радиационных нагрузках, часто определяет возможность применения этих металлов в качестве конструкционных материалов. Предельная толщина оксид-

ной пленки на наружной поверхности оболочки твэла является одним из критериев прочности и работоспособности тепловыделяющих элементов.

Морфология и состав оксидов, образующихся на поверхности материалов, находящихся в контакте с водой сверхкритических параметров, могут быть сложными, и на эти характеристики влияют факторы, отмеченные ранее (см. рис. 2). Состав оксида, находящегося в контакте с водой, определяется его термодинамической устойчивостью, а также скоростью твердофазной диффузии ионов металлов и окислителей в оксидных пленках. Переход от электрохимической коррозии к доминированию газофазного механизма происходит при плотности воды 80–100 кг/м³, что для давления 25 МПа соответствует температуре 460–540 °С. Поэтому в таких условиях для определения областей термодинамически равновесных форм существования металлов и их оксидов в воде предлагается использовать диаграммы Пурбэ и Эллингема [41, 42].

Диаграммы Пурбэ, показывающие взаимосвязь между окислительно-восстановительным потенциалом, рН воды, составом и областями существования отдельных соединений, рассчитываются с использованием термодинамических данных с помощью уравнения Нернста [43] и представляют интерес при низких температурах, когда имеются надежные термодинамические данные по свойствам ионов и продуктов их гидролиза (гидратов или аквакомплексов). По мере повышения температуры, особенно в области критической точки воды (373.946 °С, 22.06 МПа), необходимые термодинамические данные по свойствам этих соединений (энтальпия, энергия образования, энтропия и теплоемкость при 25 °С, а также их термодинамические функции при повышенных температурах) при высоких температурах практически отсутствуют. Для получения недостающих данных при высоких температурах, включая сверхкритическую область, часто используют эмпирические методы экстраполяции данных, полученных при более низких температурах (обычно менее 100 °С). Неопределенности значений термодинамических параметров, полученных методом экстраполяции, не могут быть достоверно оценены из-за отсутствия надежных экспериментальных данных [7, 8, 12, 35, 41, 44].

Даже для чистой воды в области температур выше 623 К (350 °С) при давлении 25 МПа значения ионного произведения воды K_w , определяющего равновесие между водородными и гидроксильными ионами и являющегося фундаментальной константой для расчета рН_т теплоносителя, рассчитанные с помощью зависимостей из [45–47], показывают существенные систематические отклонения вблизи критической точки воды [12] (рис. 4). Выше критической точки диссоциация

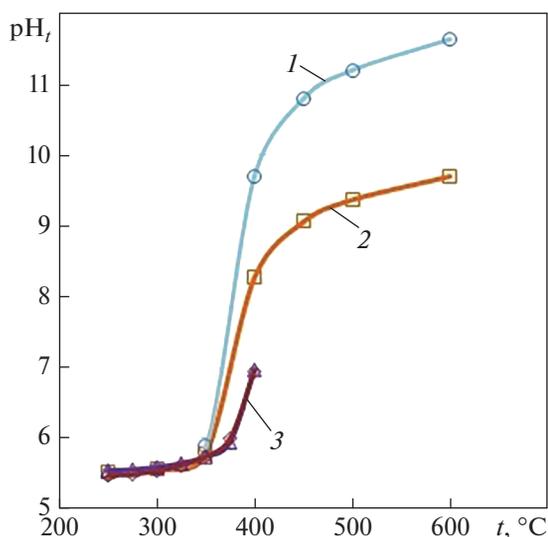


Рис. 4. Расчетное значение рН_т в точке нейтральности воды в зависимости от температуры для давления 25 МПа [12].

K_w : 1 – [45]; 2 – [46]; 3 – [47]

H_2O значительно уменьшается, и надежные измерения рН_т затруднены, что снижает информативность рН_т как показателя химического контроля качества теплоносителя.

В работах [41, 42] высказано предположение о том, что при температурах выше $t_{кр}$, наряду с диаграммами Пурбэ при изображении областей термодинамической устойчивости металлов и их оксидов, можно использовать диаграмму Эллингема, поскольку концентрации ионных и гидратированных соединений в этих условиях минимальны. Диаграмма Эллингема представляет собой графическую зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры для различных реакций, например образования оксидов, сульфидов или нитридов различных элементов. Обычно с помощью этих диаграмм рассматривают реакции образования оксидов металлов.

Газофазная реакции окисления металла записывается в виде



Протекание этой реакции характеризуется изменением энергии Гиббса $\Delta G = -RT \ln(p_{O_2})$, которая зависит от парциального давления кислорода p_{O_2} . На рис. 5 изображена диаграмма Пурбэ, на рис. 6 – диаграмма Эллингема.

Ферритно-мартенситные стали. Результаты экспериментов по изучению состава оксидов, образующихся на сталях ферритно-мартенситного класса в воде сверхкритических параметров [8, 48, 49], показывают, что оксидная пленка имеет двухслойную структуру: наружный слой, контак-

тирующий с теплоносителем, состоит преимущественно из Fe_3O_4 , внутренний слой, прилегающий к металлу, имеет вид смешанной шпинели $(\text{FeCr})_3\text{O}_4$.

Аустенитные стали. Оксидная пленка, образующаяся на поверхности аустенитных сплавов, подвергшихся воздействию воды сверхкритических параметров, также имеет двухслойную структуру, состоящую из внешнего слоя магнетита или смешанного слоя магнетита и гематита и внутреннего слоя со смешанной шпинельной структурой $(\text{Fe, Cr, Ni})_3\text{O}_4$.

Гравиметрические измерения и методы электронной микроскопии позволили связать коррозионную стойкость аустенитных сплавов в воде сверхкритических параметров (давление 25 МПа, температуры 550 и 625°C) со структурой и составом оксидной пленки, образовавшейся на их поверхности. Коррозионная стойкость аустенитных сталей увеличивалась с ростом объемного содержания Cr в сплаве. Структура оксидного слоя на поверхности нержавеющей стали марки 316L (16.5% Cr), подвергавшейся воздействию воды сверхкритических параметров в течение 500 ч, имела двухслойную структуру: внутренний (прилегающий к металлу) слой представлял собой смешанную шпинель типа $[\text{Fe, Ni, Cr}]_3\text{O}_4$, а внешний слой, контактирующий с водным раствором, состоял из магнетита (Fe_3O_4) [35]. При испытаниях сплава 800H (20% Cr) в воде сверхкритических параметров в течение 3000 ч получено, что внешний оксидный слой, контактирующий с водным раствором, также состоит из магнетита Fe_3O_4 , а внутренний оксидный слой существует в форме $[\text{Fe, Cr}]_3\text{O}_4$ [11, 36].

Результаты, полученные для стали 310H (25% Cr) и хромсодержащего сплава 33 (33% Cr) при воздействии воды сверхкритических параметров в течение 650 ч, показали, что увеличение содержания хрома в аустенитной нержавеющей стали приводит к значительному уменьшению толщины оксидной пленки и изменению структуры оксида с преимущественным образованием оксида хрома (Cr_2O_3), обладающего более высокими защитными свойствами по сравнению со смешанными железохромистыми шпинелями [10, 11, 35, 36].

В условиях, когда влиянием ионных соединений и ионной диссоциацией воды можно пренебречь, результаты, полученные по диаграммам Пурбэ и Эллингема, близки (см. рис. 5, 6). Однако ни одна из этих диаграмм не дает информации о кинетике протекания общей коррозии, например о скорости растворения оксидной пленки на поверхности металла. Значительное влияние на кинетику высокотемпературного окисления и механические свойства образцов из аустенитных сталей оказывают технология изготовления об-

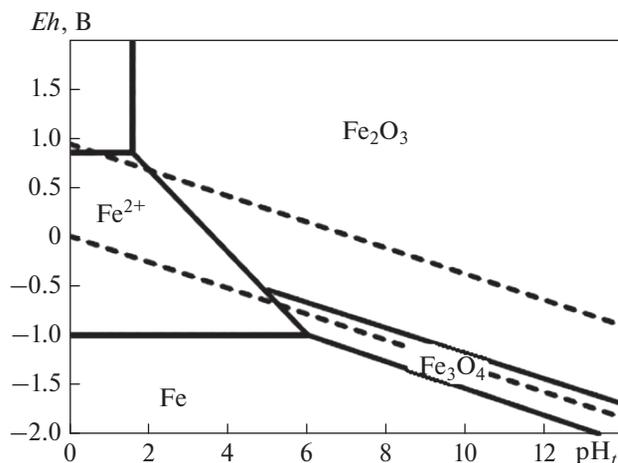


Рис. 5. Области существования соединений в системе $\text{Fe-H}_2\text{O}$ в зависимости от pH_i и окислительно-восстановительного потенциала Eh относительно насыщенного стандартного водородного электрода при температуре 400°C, давлении 30 МПа, концентрации соединений железа в ионной форме 10^{-6} моль/кг [38–41]

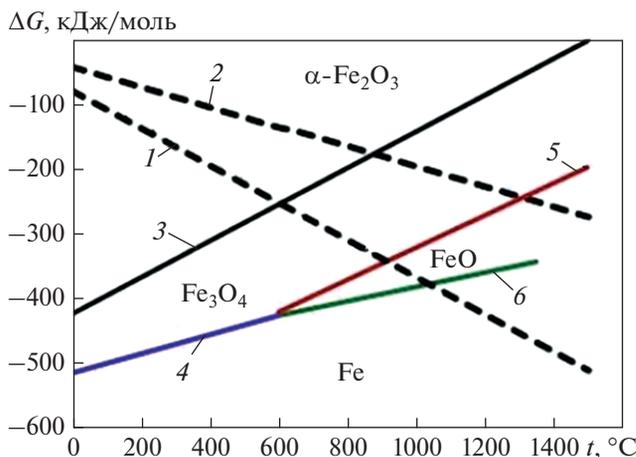


Рис. 6. Термодинамическая устойчивость оксидов железа в зависимости от температуры и парциального давления кислорода [41, 42].

p_{O_2} , Па: 1 — 10^{-10} ; 2 — 10^{-3} ; реакции: 3 — $4 \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 — $1.5 \text{Fe} + \text{O}_2 = 0.5 \text{Fe}_3\text{O}_4$; 5 — $6 \text{FeO} + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_3\text{O}_4$; 6 — $2 \text{Fe} + \text{O}_2 = 2 \text{FeO}$

разцов и состояние их поверхности (шлифовка, полировка, электрополировка и пр.) [7, 10]. Общая скорость коррозии образцов, подготовленных методом электрополировки, была более высокой по сравнению с образцами, подготовленными методом шлифовки [39, 40].

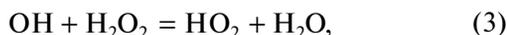
Терморрадиолиз воды и водных растворов при сверхкритических параметрах

При выборе и обосновании ВХР, помимо учета изменения свойств воды при переходе через

критическую точку, необходимо принимать во внимание неопределенность, связанную с мало изученными эффектами радиолиза воды в этих условиях.

Окислительные продукты радиолиза, как стабильные (O_2 , H_2O_2), так и промежуточные короткоживущие (OH , HO_2), образующиеся в процессе радиолиза теплоносителя, протекающего под воздействием нейтронов и гамма-излучения активной зоны, ускоряют процессы коррозии конструктивных материалов [35–39]. На энергоблоках PWR/ВВЭР образование окислительных продуктов можно ограничить путем дозирования водорода. Подавление образования окислительных продуктов радиолиза теплоносителя I контура “классических” ВВЭР обеспечивается поддержанием концентрации водорода в диапазоне допустимых значений посредством непрерывного или периодического дозирования аммиака или гидразин-гидрата, радиолитически разлагающихся с образованием водорода и азота [50]. В [8, 51, 52] высказывается мнение о недостаточности данных, подтверждающих, что такая стратегия дозирования избыточного водорода будет эффективна для обеспечения требуемой концентрации кислорода в теплоносителе I контура ЯЭУ ВВЭР-СКД.

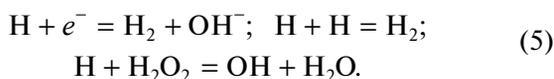
Механизм подавления радиолиза и ограничения концентрации окислительных продуктов состоит в том [7, 8, 51–53], что при введении в теплоноситель водорода в некоторой “критической концентрации” происходят снижение и стабилизация в нем концентрации окислителей и установление радиационно-химического стационарного состояния. Высокая концентрация H_2 в теплоносителе препятствует протеканию реакции



в результате которой образуются радикалы HO_2 , являющиеся непосредственными предшественниками H_2O_2 и радиолитического кислорода. OH -радикалы при взаимодействии (вместо H_2O_2) с растворенным в воде водородом по реакции



трансформируются в H -атомы, которые связываются с образованием H_2 или в реакции с H_2O_2 дают снова радикалы OH :



Реакция радиолиза в I контуре ВВЭР обратима, поэтому в результате устанавливается равновесная концентрация кислорода (окислителей). Однако без принятия специальных мер при этой равновесной концентрации радиолитического кислорода (окислителей) не удастся обеспечить приемлемую скорость коррозии конструкцион-

ных материалов. Кроме того, высокая концентрация окислительных продуктов вследствие невозможности подавления радиолиза приводит к ускоренному переходу в водный раствор ионов хрома с поверхности конструкционного материала, что также способствует повышению скорости коррозии аустенитных сталей [11, 34–36].

Изменение температуры оказывает наибольшее влияние на протекание реакции (4), участвующей в подавлении радиолиза воды путем добавления молекулярного водорода в теплоноситель. При температурах ниже $300^\circ C$ с увеличением начальной концентрации водорода скорость обратных реакций приближается к скорости образования окислителей в прямых реакциях. Когда скорости прямых и обратных реакций становятся равными, система переходит в стационарное состояние, при котором резко снижается содержание в облученной воде всех продуктов радиолиза (подавление радиолиза). Однако эффективность снижения содержания кислорода и других окислительных частиц уменьшается при температуре выше $300^\circ C$. Наблюдается снижение скорости реакции (4), т.е. взаимодействия радикала OH с водородом, а скорость обратной реакции возрастает [51]. Поэтому *может потребоваться больше водорода для подавления образования кислорода, перекиси водорода и короткоживущих окислительных радикалов.*

Для оценки стационарных концентраций стабильных продуктов радиолиза (H_2 , O_2 , H_2O_2) в околокритической области с учетом изменения свойств воды в [51] использованы две расчетные модели радиолиза – модель радиолиза жидкой воды и модель радиолиза водяного пара. Модель радиолиза жидкой воды в настоящее время достаточно хорошо разработана и верифицирована для докритических температур и давлений [8, 51, 52]. В модели радиолиза водяного пара использовались набор элементарных реакций и механизм, предложенный в [53] для описания кинетики накопления стабильных продуктов – водорода и кислорода и верифицированный в диапазоне температуры до 900 К, плотности пара 0.25–1.0 г/дм³ и мощности поглощенной дозы до 10^{12} Гр/с.

Результаты моделирования [51] показывают, что хотя в области низких плотностей воды сверхкритических параметров генерация O_2 и H_2O_2 за счет радиолиза не может быть полностью подавлена, но при высоких концентрациях водорода их содержание может быть снижено. В диапазоне температур $300^\circ C < t < t_{кр}$ возможен даже некоторый рост концентрации радиолитического кислорода (рис. 7) [51]. Однако значительный избыток водорода может привести к недопустимому гидрированию металла (предельное содержание водорода в оболочке твэла, при превышении которого происходит недопустимое охрупчивание

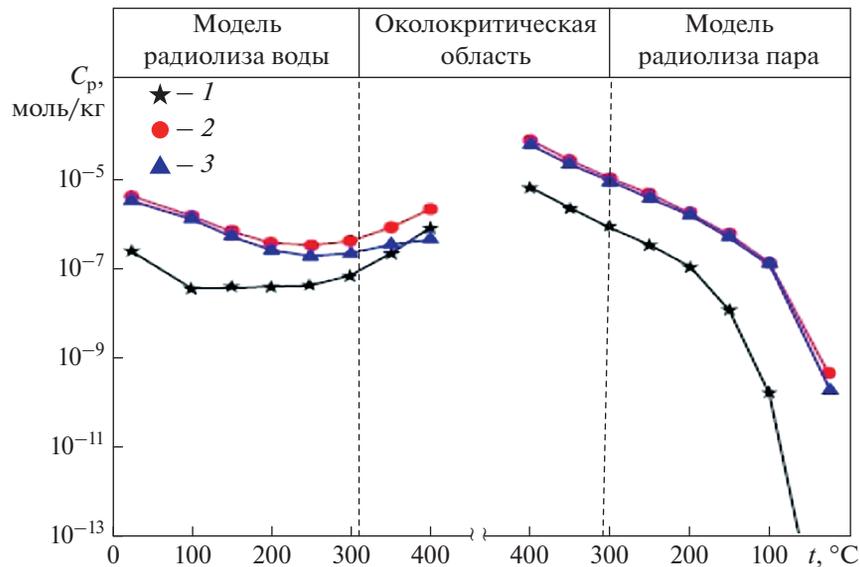


Рис. 7. Концентрации продуктов радиолитического распада C_p в зависимости от температуры t , рассчитанные с помощью модели радиолитического распада жидкой воды и модели радиолитического распада пара при продолжительности воздействия излучения 1 с и мощности дозы ионизирующего излучения 1000 кГр/ч [51].

1 – O_2 ; 2 – H_2 ; 3 – H_2O_2

металла оболочки, является одним из критериев прочности и работоспособности твэлов) [25]. В околокритической области расчетные концентрации продуктов радиолитического распада, полученные с использованием указанных моделей, различаются на два-три порядка (см. рис. 7), что подтверждает сложность моделирования в этой области.

Результаты эксплуатации канальных кипящих реакторов АМБ-1 и АМБ-2 Белоярской АЭС с ядерным перегревом пара, в которых для подавления радиолитического распада воды использовался аммиак (как источник водорода, образующегося при частичном разложении аммиака), показали следующее [13–15]. При концентрации водорода в насыщенном паре сепаратора 45–88 нсм³/кг содержание водорода в циркуляционной воде на напоре главных циркуляционных насосов (ГЦН) составляло 2.75–12.8 нсм³/кг. Несмотря на избыток водорода, концентрация кислорода в газовой фазе составляла в начале эксперимента около 2.28 мг/дм³, а затем снижалась до 0.1 мг/дм³. Концентрация растворенного кислорода в контурной воде на напоре ГЦН не превышала 0.01–0.03 мг/дм³ [13–15]. Для сравнения – допустимая концентрация (верхнее значение) растворенного кислорода в теплоносителе ВВЭР-1000/1200 (нормируемый показатель) составляет 0.005 мг/дм³ [50]. На энергоблоке № 2 БелАЭС изучались радиолитический распад пара в пароперегревательных каналах и возможность его подавления за счет повышения концентрации водорода [13–15]. Результаты исследований показали, что содержание кислорода снижается на выходе из пароперегревательных каналов до 0.03 мг/кг лишь при концентрации во-

дорода 45 нсм³/кг. При этом возникали проблемы обеспечения водородной взрывобезопасности, так как в эжекторе турбины парогазовая смесь состояла из водорода (62–65%) и кислорода (8–10%) при концентрации водорода в паре 40–45 нсм³/кг, что определяло необходимость разбавления парогазовой смеси воздухом по соображениям взрывобезопасности [15]. Таким образом, подавление радиолитического распада в активной зоне остается ключевой проблемой и компромисс между перечисленными ранее эффектами будет в значительной степени определять, насколько опыт ведения водно-химических режимов “классических” энергоблоков ВВЭР будет применим к ЯЭУ ВВЭР-СКД.

Ограниченная возможность корректировки рН в области сверхкритических температур

Согласно [8, 10, 34–36, 54–56], в области сверхкритических температур корректировка рН водного раствора путем дозирования подщелачивающих реагентов/щелочи становится неэффективной. Экспериментальное подтверждение того, что регулирование рН с помощью сильных щелочей (LiOH, KOH) практически неосуществимо при плотности воды сверхкритических параметров менее 86 кг/м³ (температура более 514°C при давлении 25 МПа), продемонстрировано в [8, 10, 54–56]. Скорость коррозии нержавеющей стали 316 измерялась в диапазоне температур 350–650°C в нейтральной ($pH_{25} = 7.0 \pm 0.3$) и щелочной ($pH_{25} = 10.0 \pm 0.3$) средах. Для подщелачивания и корректировки рН использовался гидроксид лития.

При температурах ниже 550°C скорости общей коррозии стали 316 в нейтральной и щелочной средах различаются – интенсивность коррозии ниже в щелочной среде [10]. При температурах 500–550°C интенсивность общей коррозии в обоих растворах становится практически одинаковой, что подтверждает вывод о снижении эффективности регулирования рН_i с помощью сильных щелочей (LiOH, KOH) при плотности воды сверхкритических параметров менее 80–100 кг/м³ вследствие уменьшения диссоциации. При температурах 500–550°C и давлении 25 МПа благодаря очень слабой диссоциации корректировка рН_i практически не оказывает влияния на скорость общей коррозии [8, 54–56].

ВЫВОДЫ

1. Развитие проекта ядерной энергетической установки ВВЭР-СКД обуславливает необходимость решения новых задач в части разработки концепции водно-химических режимов этих энергоблоков, в которой следует учитывать многолетний опыт ведения ВХР энергоблоков сверхкритических параметров в тепловой и ядерной энергетике. На основании сформулированных ограничений по переносу опыта нормирования ВХР на энергоблоках СКД в тепловой энергетике на ЯЭУ ВВЭР-СКД показано, что оптимальный водно-химический режим реакторной установки со сверхкритическими параметрами будет сочетать в себе положительный опыт, накопленный в тепловой и атомной энергетике. Основными задачами при этом остаются снижение скоростей общей и локальной коррозии, исключение коррозионного растрескивания под напряжением, а также минимизация отложений на поверхностях твэлов, оборудования и трубопроводов контура циркуляции теплоносителя.

2. Ограниченность понимания химических процессов в водном теплоносителе сверхкритических параметров наряду с недостатком данных по свойствам кандидатных конструкционных материалов для активной зоны являются одними из основных проблем, решение которых необходимо для обеспечения безопасности и надежности ЯЭУ ВВЭР-СКД. Решить эти проблемы следует, чтобы осуществить надлежащий выбор и обосновать концепцию ВХР при резких изменениях физических и химических свойств воды при переходе через критическую точку в сочетании с плохо изученными эффектами радиолитического разложения воды в этих условиях.

3. Подавление радиолитического разложения в активной зоне для сведения к минимуму коррозии и коррозионного растрескивания под напряжением как оболочек твэлов, так и элементов контура циркуляции теплоносителя остается ключевой проблемой.

Вследствие особенностей протекания радиолитического разложения воды при околокритических и сверхкритических параметрах широко используемая на “классических” энергоблоках ВВЭР стратегия дозирования избыточного водорода в концентрациях, достаточных для подавления радиолитического образования первичных продуктов окислителей, может оказаться неэффективной в ЯЭУ ВВЭР-СКД. Основная сложность заключается в том, чтобы найти эффективный метод для подавления образования окислительных продуктов радиолитического разложения в активной зоне реактора в области околокритических и сверхкритических параметров. В противном случае деградация конструкционных материалов на выходе из активной зоны может быть очень высокой вследствие совместного воздействия сильных окислительных условий и высоких температур.

4. При температурах воды выше критической для оценки областей термодинамической устойчивости защитных оксидных пленок наряду с диаграммами Пурбэ представляется целесообразным использовать диаграмму Эллингема, поскольку концентрации ионных и гидратированных соединений в этих условиях минимальны. При снижении плотности воды сверхкритических параметров до 80–100 кг/м³ ионная диссоциация H₂O существенно уменьшается, что снижает информативность рН_i как показателя химического контроля.

5. Несмотря на достижение значительного прогресса в идентификации проблем и разработке экспериментальных программ для их решения, по-прежнему недостаточно данных, чтобы однозначно установить требования к обеспечению и поддержанию ВХР I контура ЯЭУ ВВЭР-СКД. Поскольку прямое измерение химических и физико-химических параметров в таких экстремальных условиях затруднено, наиболее перспективным представляется подход, в котором сочетаются теоретические расчеты, химические модели и экспериментальные работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Паспорт** Программы инновационного развития и технологической модернизации Госкорпорации “Росатом” на период до 2030 г. (в гражданской части) в редакции 2020 г. <https://www.rosatom.ru/upload/iblock/705/7057d872e3bcc6bd5ddcc636f32220c0.pdf>
2. **Асмолов В.Г.** Перспективы развития технологии ВВЭР // Сб. тезисов докл. VI Междунар. науч.-техн. конф. “Инновационные проекты и технологии ядерной энергетике”. Москва, 14–17 ноября 2023 г.
3. **Концепция** ядерной энергетической установки на базе многоцелевого тестового исследовательского реактора малой мощности с легководным теплоносителем сверхкритических параметров / А.А. Седов,

- В.Ю. Бландинский, Я.А. Котов, Д.С. Кузенкова, А.С. Лапин, В.А. Невиница, С.Б. Пустовалов, А.С. Степанов, С.А. Субботин, П.А. Фомиченко, Б.И. Фонарев, А.А. Фролов // Теплоэнергетика. 2023. № 5. С. 1–8.
<https://doi.org/10.56304/S0040363623050065>
4. **Technology** roadmap up data for Generation IV. Nuclear Energy Systems. OECD. 2014. <http://www.gif-tru2014.pdf> (дата доступа 10.12.2023).
 5. **Conceptual** proposals on reactor VVER-SCW developed on the basis of technologies of VVER and steam-turbine installations at supercritical parameters / P. Alekseev, Y. Semchenkov, A. Sedov, V. Sidorenko, V. Silin, V. Mokhov, M. Nikitenko, V. Mahkin, A. Churkin // Proc. of the 7th Intern. Symp. on Supercritical Water-Cooled Reactors (ISSCWR-7). Helsinki, Finland, 15–18 March 2015. Paper ISSCWR7-2055.
 6. **Status** of research and technology development for supercritical water cooled reactor, IAEA-TECDOC-1869. Vienna: IAEA, 2019.
 7. **Guzonas D.A., Novotny R.** Supercritical water-cooled reactor materials – Summary of research and open issues // Prog. Nucl. Energy. 2014. V. 77. P. 361–372.
<https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.008>
 8. **Materials** and water chemistry for supercritical Water-cooled Reactors / D. Guzonas, R. Novotny, S. Penttila, A. Toivonen, W. Zheng. Elsevier Ltd, 2018.
 9. **Yvon P., Carré F.** Structural materials challenges for advanced reactor systems // J. Nucl. Mater. 2009. V. 385. P. 217–222.
 10. **Zhang L., Bao Y., Tang R.** Selection and corrosion evaluation tests of candidate SCWR fuel cladding materials // Nucl. Eng. Des. 2012. V. 249. P. 180–187.
 11. **Shooka Mahboubi.** Effect of Cr content on corrosion resistance of Fe-Cr-Ni alloys exposed in supercritical water (SCW). Tehran: University of Tehran, 2014.
 12. **Харитоновна Н.Л., Гурбанова Ш.А.** Термодинамические данные для расчета высокотемпературного водородного показателя pH_T водного теплоносителя реакторных установок сверхкритических параметров // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные константы. 2022. № 4. С. 201–213.
 13. **Водно-химический** режим на АЭС с канальным реактором и ядерным перегревом пара / О.Т. Коновалова, Т.И. Кошелева, В.В. Герасимов, В.С. Журавлев, Г.А. Шапов // Труды науч.-техн. конф. “Атомная энергетика, топливные циклы, радиационное материаловедение”. Ульяновск, 5–10 окт. 1970 г. М.: СЭВ, 1971. Т. 2. С. 100–107.
 14. **Исследование** высокотемпературной энерготехнологии с реакторами на быстрых нейтронах для производства электроэнергии, водорода и других инновационных применений / В.М. Махин, В.А. Пиминов, В.П. Семишкин, А.Н. Чуркин, И.А. Чусов, Е.Б. Юрчевский, А.В. Лапин // ВАНТ. Сер. Ядерно-реакторные константы. 2022. № 3. С. 110–126.
<https://www.vant.ippe.ru/year2022/3/radiation-technologies/2206-10.html> (Дата обращения 27.01.2023.)
 15. **Особенности** водно-химического режима и проблемы коррозионной защиты на АЭС с реакторами на сверхкритических параметрах / В.А. Юрманов, В.Н. Васина, Е.В. Юрманов, В.Н. Белоус // Труды 6-й МНТК “Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР” / ОКБ “Гидропресс”. Подольск, Россия, 26–29 мая 2009 г. <http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/mntk2009/documents/mntk2009-137.pdf> (Дата обращения 27.07.2023.)
 16. **Кириллов П.Л., Богословская Г.П.** Водоохлаждаемые АЭС четвертого поколения ВВЭР-СКД. Реальные перспективы и программа исследований // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 4. С. 5–15.
 17. **Акользин П.А., Маргулова Т.Х., Мартынова О.И.** Водный режим паротурбинных блоков сверхкритических параметров / под общ. ред. Ю.М. Кострикина. М.: Энергия, 1972.
 18. **СТО 70238424.27.100.013-2009.** Водоподготовительные установки и водно-химический режим ТЭС. Условия создания. Нормы и требования. М.: НП “ИнВЭЛ”, 2009.
 19. **International** association for the properties of water and steam. Technical guidance document: Volatile treatments for the steam-water circuits of fossil and combined cycle/HRSG power plants. IAPWS TGD3-10, 2015.
 20. **Тепловые** и атомные электрические станции: справ. / под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. М.: Энергоатомиздат, 1989.
 21. **РД 34.37.403-91.** Методические указания по эксплуатационной химической очистке котлов блоков сверхкритического давления. М.: СПО “Союзтехэнерго”, 1991.
 22. **НП-001-15.** Общие положения обеспечения безопасности атомных станций. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. М.: Ростехнадзор, 2015.
 23. **РБ-002-16.** Руководство по безопасности при использовании атомной энергии. Водно-химический режим атомных станций. М.: Ростехнадзор, 2016.
 24. **НП-082-07.** Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных станций. М.: Ростехнадзор, 2007.
 25. **НП-094-15.** Основные требования к обоснованию прочности и термомеханического поведения тепловыделяющих сборок и тепловыделяющих элементов в активной зоне водо-водяных энергетических реакторов. М.: Ростехнадзор, 2015.
 26. **Концепция** активных зон ВВЭР СКД: выбор конструкционных материалов и конструкция ТВС / И.Н. Васильченко, В.В. Вялицын, С.Н. Кобелев, В.М. Махин // Научно-технический и рекламный сборник № 8. Подольск: ОКБ “Гидропресс”. 2007. С. 42–44.
 27. **Проблемы** и перспективы легководных реакторов нового поколения со сверхкритическим давлением / Ю.М. Семченков, А.С. Духовенский, П.Н. Алексеев, А.А. Прошкин, В.Н. Мухачев, А.А. Седов, А.В. Чибиняев // Теплоэнергетика. 2008. № 5. С. 6–11.
 28. **Gabrielly F., Schwevers H.** Design factors and water chemistry practices – supercritical power cycles // Proc. of the 15th Intern. Conf. on the Properties of Water and Steam. Berlin, 8–11 Sept. 2008.
 29. **Stein-Brzozowska G., Flórez D.M., Maier J.** Nickel-base superalloys for ultra-supercritical coal-fired power

- plants: Fireside corrosion. Laboratory studies and power plant exposures // *Fuel*. 2013. No. 108. P. 521–533.
30. **Филиппов Г.А., Антикайн П.А.** Применение существующих конструкционных материалов для изготовления внутрикорпусных устройств и тепловыделяющих сборок легководных реакторов на сверхкритические параметры пара // *Теплоэнергетика*. 2005. № 8. С. 2–8.
 31. **НП-089-15.** Правила устройства и безопасной эксплуатации оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. М.: Ростехнадзор, 2015.
 32. **Khatamian D.** Corrosion and deuterium uptake of Zr-based alloys in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids*. 2013. V. 78. P. 132–142.
 33. **Corrosion** of zirconium-based fuel cladding alloys in supercritical water / Y.H. Jeong, J.Y. Park, H.G. Kim, J.T. Busby, E. Gartner, M. Atzmon, G.S. Was, R.J. Comstock, Y.S. Chu, M. Gomes da Silva, A. Yilmazbayhan, A.T. Motta // *Proc. of the 12th Intern. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors*. Salt Lake City, USA, 14–18 Aug. 2005. P. 1369–1378.
 34. **Steel corrosion** in supercritical water: an assessment of the key parameters / D. Guzonas, J. Wills, H. Dole, J. Michel, S. Jang, M. Haycock, M. Chutumstid // *The 2nd Canada–China Joint Workshop on Supercritical Water-Cooled Reactors (CCSC-2010)*. Toronto, Ontario, Canada, 25–28 Apr. 2010.
 35. **Guzonas D.A., Cook W.G.** Cycle chemistry and its effect on materials in a supercritical water-cooled reactor: A synthesis of current understanding // *Corros. Sci.* 2012. V. 65. P. 48–66.
 36. **Corrosion** and stress corrosion cracking in supercritical water / G.S. Was, P. Ampornrat, G. Gupta, S. Teysseyre, E.A. West, T.R. Allen, K. Sridharan, L. Tan, Y. Chen, X. Ren, C. Pister // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 371. P. 176–201.
 37. **Shock E.L.** Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: effective electrostatic radii, dissociation constants and the standard molal properties and to 1000°C and 5 kbar // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 803–826.
 38. **Kriksunov L.B., Macdonald D.D.** Corrosion in supercritical water oxidation systems: A phenomenological analysis // *J. Electrochem. Soc.* 1995 V. 142. P. 4069–4073.
 39. **Corrosion** of austenitic alloys in supercritical water / G.S. Was, S. Teysseyre, J. McKinley, Z. Jiao // *Corrosion*. 2005. V. 1. P. 05397.
 40. **Estimation** of kinetic parameters of the corrosion layer constituents on steels in supercritical water coolant conditions / S. Penttilä, I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, A. Toivonen // *Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 4193–4203.
 41. **Qiu L., Guzonas D.A.** Prediction of metal oxide stability in supercritical water reactors Pourbaix versus Ellinghaam // *The 3rd Canada–China Joint Workshop on Supercritical Water-Cooled Reactors (CCSC-2012)*. Xian, China, 25–28 Apr. 2012.
 42. **Marrone P.A., Hong G.T.** Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification process // *J. Supercrit. Fluids*. 2009. V. 51. P. 83–103.
 43. **Pourbaix M.** Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.
 44. **Харитонов Н.Л., Тяпков В.Ф.** Термодинамический анализ форм существования оксидов железа в нейтральных кислородсодержащих водных средах энергоблоков АЭС // *Теплоэнергетика*. 2020. № 1. С. 23–31.
<https://doi.org/10.1134/S0040363620010038>
 45. **Marshall W.L., Franck E.U.** Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10000 bars. New international formulation and its background // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1981. V. 10. P. 295.
 46. **Revised** release on the ionization constant of H₂O (IAPWS R11-07(2019)), 2019.
<http://www.iapws.org/relguide>
 47. **The ionization** constant of water at elevated temperatures and pressures: New data from direct conductivity measurements and revised formulations from $T = 273$ K to 674 K and $p = 0.1$ MPa to 31 MPa / H. Arcis, J.P. Ferguson, J.S. Cox, P.R. Tremaine // *J. Phys. Chem. Ref.* 2020. V. 49. P. 033103.
<https://doi.org/10.1063/1.5127662>
 48. **Corrosion** behavior of 9Cr F/M steels in supercritical water / J. Jang, C.H. Han, B.H. Lee, Y.S. Yi, S.S. Hwang // *Proc. of the Intern. Congress on Advances in Nuclear Power Plants, ICAPP 05*. Seoul, Korea, Republic of Duration, 15–19 May 2005.
 49. **Ampornrat P., Was G.S.** Oxidation of ferritic-martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water // *J. Nucl. Mater.* 2007. V. 371. No. 1–3. P. 1–17.
 50. **СТО 1.1.1.02.005.0004-2012.** Водно-химический режим первого контура энергоблоков атомных электростанций с реакторами ВВЭР-1000. Нормы качества теплоносителя и средства их обеспечения. М.: Росэнергоатом, 2012.
 51. **Steady-state** radiolysis of supercritical water: model predictions and validation / V. Subramanian, J.M. Joseph, H. Subramanian, J.J. Noël, D.A. Guzonas, J.C. Wren // *J. Nucl. Eng. Rad. Sci.* 2016. V. 2. P. 021021–021026.
 52. **Supercritical** water radiolysis chemistry supercritical water corrosion / D.M. Bartels, M. Anderson, P. Wilson, T. Allen, K. Sridharan. Progress Report. 2006. http://nuclear.inl.gov/deliverables/docs/uwn-d_scw_ii_sep_2006_v3.pdf
 53. **Разработка** и верификация математической модели радиолитического разложения водяного пара / О.П. Архипов, А.Ю. Верховская, С.А. Кабакчи, А.Н. Ермаков // *Атомная энергия*. 2007. Т. 103. Вып. 5. С. 299–302.
 54. **Corrosion** behavior of stainless steel 316 in sub- and supercritical aqueous environments: Effect of LiOH additions / I.M. Svishchev, R.A. Carvajal-Ortiz, K.I. Choudhry, D.A. Guzonas // *Corros. Sci.* 2013. V. 72. P. 20–25.
 55. **Guzonas D.A.** Chemistry control strategies for a supercritical water-cooled reactor // *Nuclear Plant Chemistry Conf. Quebec City, Canada*, 3–7 Oct. 2010.
 56. **Key** water chemistry issues in a supercritical-water-cooled pressure-tube reactor / D.A. Guzonas, P. Tremaine, F. Brosseau, J. Meesungnoen, J.-P. Jay-Gerin // *Nucl. Technol.* 2012. V. 179. P. 205.

Water Chemistries of VVER-SCW Nuclear Facilities: The Choice and Justification (Review)

N. L. Kharitonova^{a,*} and V. F. Tyapkov^{a,**}

^a National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: NLKharitonova@mephi.ru

**e-mail: vladimirtyapkov@yandex.ru

Abstract—The article discusses the potential problems that have to be solved in the framework of development and justification of the water chemistry (WC) conditions required to ensure corrosion resistance of the structural materials used in the core and coolant circuit of the power-generating reactor used in the supercritical water cooled VVER-SCW nuclear power facility (NPF). In reactors cooled with water at supercritical temperature and pressure, the integrity of their physical barriers (fuel-rod claddings and reactor coolant circuit boundaries) depends in many respects on the possibility of maintaining the necessary water chemistry conditions that will guarantee the corrosion resistance of equipment and pipeline structural materials for the power unit's entire service life. The most complex challenge in this regard is to inhibit corrosion and flow-accelerated corrosion processes and to minimize the formation of deposits on the surface of equipment operating in the domain of near-critical and supercritical conditions. The article formulates the limitations that are suggested to be considered in transferring the experience gained from the standardization of water chemistry in supercritical pressure (SCP) power units at thermal and nuclear power plants to the VVER-SCW NPFs. An analysis is carried out that makes it possible to estimate the effect the chemical composition of a supercritical water coolant has on the corrosion state of candidate structural materials for fuel-rod claddings with the aim to get better insight in the main processes occurring in aqueous solutions and for developing (elaborating) a WC conduction technology as applied to ensuring the integrity of the VVER-SCW NPF physical safety barriers.

Keywords: reactor plants for supercritical conditions, safety, water coolant, VVER-SCW, water chemistry, concentration, water coolant physicochemical properties, flow-accelerated corrosion processes, deposit formation, radiolysis